

**ELECTRONIC DEVICE COMPRISING AN ORGANIC SEMICONDUCTOR, AN ORGANIC SEMICONDUCTOR, AND AN INTERMEDIATE BUFFER LAYER MADE OF A POLYMER THAT IS CATIONICALLY POLYMERIZABLE AND CONTAINS NO PHOTOACID**

**Publication number:** DE10340711

**Publication date:** 2005-04-07

**Inventor:** PARHAM AMIR (DE); FALCOU AURELIE (DE); HEUN SUSANNE (DE); STEIGER JUERGEN (DE)

**Applicant:** COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE)

**Classification:**






**- International:** H01L51/30; H01L51/40; H01L51/50; H01L51/05; H01L51/50; (IPC1-7): H01L51/10; H01L51/30

**- european:** H01L51/50J; H01L51/00A4B; H01L51/00M2B; H01L51/00M2B6; H01L51/00M2F; H01L51/00M6F

**Application number:** DE20031040711 20030904

**Priority number(s):** DE20031040711 20030904

**Also published as:**

 WO2005024971 (A1)  
 WO2005024970 (A1)  
 EP1671379 (A1)  
 EP1661191 (A1)  
 EP1671379 (A0)

more >>

**Report a data error here**

Abstract not available for DE10340711

Abstract of corresponding document: **WO2005024970**

The invention relates to electronic devices comprising at least one layer of a conductive, doped polymer and a layer of an organic semiconductor. Said electronic devices are characterized in that at least one cationically polymerizable, conducting or semiconducting organic buffer layer to which less than 0.5 percent of a photoacid is admixed is inserted between said two layers. Surprisingly, the electronic properties of the inventive devices can be significantly improved by inserting at least one cationically crosslinkable buffer layer between the doped intermediate layer and the functional organic semiconductor layer. Particularly good properties are obtained with a buffer layer in which cationic crosslinking is thermally induced, i.e. by raising the temperature to 50 to 250 DEG C, preferably 80 to 200 DEG C, without adding any photoacid. Another advantage of said buffer layer consists of the fact that uncontrolled crosslinking of a cationically crosslinkable semiconductor can be prevented by using the buffer layer, thus allowing the semiconductor to be structured in a specific manner. Crosslinking the buffer layer has the further advantage of increasing the glass transition temperature of the material, and hence also the stability of the layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 40 711 A1** 2005.04.07

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 40 711.1**  
(22) Anmeldetag: **04.09.2003**  
(43) Offenlegungstag: **07.04.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **H01L 51/10**  
**H01L 51/30**

(71) Anmelder:  
**Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929  
Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:  
**Parham, Amir, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Falcou,  
Aurelie, Dr., 60489 Frankfurt, DE; Heun, Susanne,  
Dr., 65812 Bad Soden, DE; Steiger, Jürgen, 60489  
Frankfurt, DE**

(74) Vertreter:  
**Luderschmidt, Schüler & Partner, Patentanwälte,  
65929 Frankfurt**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektronische Vorrichtung enthaltend organische Halbleiter**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein neuartiges Designprinzip für organische elektronische Elemente, indem mindestens eine zusätzliche vernetzbare Schicht eingeführt wird. Dadurch werden die Eigenschaften der elektronischen Vorrichtungen verbessert. Außerdem wird der strukturierte Aufbau dieser Vorrichtungen ermöglicht.

**Beschreibung**

**[0001]** Elektrische oder elektronische Vorrichtungen, welche organische, metallorganische oder polymere Halbleiter, bzw. auch Verbindungen aus verschiedenen dieser drei Gruppen enthalten, werden immer häufiger in kommerziellen Produkten verwendet oder stehen kurz vor der Markteinführung. Als Beispiele für bereits kommerzielle Produkte seien hier Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (in der Regel Lochtransporter auf Triarylaminbasis) in Kopiergeräten und organische oder polymere Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs) in Anzeige- oder Display-Vorrichtungen genannt. Organische Solarzellen (O-SC), organische Feldefekt-Transistoren (O-FET), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem Forschungsstadium weit fortgeschritten und könnten in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

**Stand der Technik**

**[0002]** Viele dieser Vorrichtungen weisen nun, unabhängig vom Verwendungszweck, folgenden allgemeinen Schichtaufbau auf, der für die einzelnen Anwendungen entsprechend angepasst wird:

- (1) Substrat
- (2) Kontaktierung: leitfähige Substanz, Elektrode; häufig metallisch oder anorganisch, aber auch aus organischen bzw. polymeren leitfähigen Materialien
- (3) Eventuell Ladungsinjektionsschicht bzw. Zwischenschicht zum Ausgleich von Unebenheiten der Elektrode („Planarisation Layer“), häufig aus einem leitfähigen, dotierten Polymer
- (4) Organischer Halbleiter
- (5) Eventuell Isolierschicht
- (6) Zweite Kontaktierung: wie (2); zweite Elektrode, Materialien wie unter (2) genannt
- (7) Verschaltung
- (8) Verkapselung.

**[0003]** Ein Vorteil, den viele dieser organischen Vorrichtungen, v. a. solche, welche auf polymeren bzw. dendrimernen oder oligomeren Halbleitern basieren, besitzen, ist, dass diese aus Lösung hergestellt werden können, was mit geringerem technischen und Kostenaufwand verbunden ist als Vakuumprozesse, wie sie im Allgemeinen für niedermolekulare Verbindungen durchgeführt werden. So können beispielsweise einfarbige elektrolumineszierende Vorrichtungen vergleichsweise einfach erzeugt werden, indem die Materialien durch Flächenbeschichtung aus Lösung (wie z. B. durch Spin-Coating, Rackel-Techniken, etc.) verarbeitet werden. Üblicherweise wird hier die Strukturierung, d. h. die Ansteuerung der einzelnen Bildpunkte, bei den "Zuleitungen", d. h. beispielsweise bei den Elektroden, durchgeführt. Dies kann z. B. durch Schattenmasken nach Art einer Schablone erfolgen. Ähnlich kann auch die Strukturierung organischer Schaltkreise und teilweise organischer Solarzellen-Panels bzw. Laser-Arrays erfolgen. Für die industrielle Massenfertigung ergeben sich hieraus jedoch deutliche Nachteile: Die Masken sind nach ein- oder mehrmaliger Benutzung unbrauchbar durch Belagbildung und müssen aufwändig regeneriert werden. Für die Produktion wäre es daher wünschenswert, einen Prozess zur Verfügung zu haben, für den keine Schattenmasken benötigt werden. Flächenbeschichtungen und Strukturierung durch Schattenmasken können außerdem nicht ohne Weiteres angewandt werden, wenn beispielsweise Vollfarbdisplays oder organische Schaltkreise mit unterschiedlichen Schaltelementen erzeugt werden sollen. Für Vollfarbdisplays müssen die drei Grundfarben (ROT, GRÜN, BLAU) in einzelnen Pixels (Bildpunkten) mit hoher Auflösung nebeneinander aufgebracht werden. Analoges gilt für elektronische Schaltkreise mit unterschiedlichen Schaltelementen. Während bei niedermolekularen aufdampfbaren Molekülen die einzelnen Bildpunkte durch das Aufdampfen der einzelnen Farben durch Schattenmasken erzeugt werden können (mit den oben bereits erwähnten damit verbundenen Schwierigkeiten), ist dies für polymere und aus Lösung verarbeitete Materialien nicht möglich, und die Strukturierung kann nicht mehr allein durch Strukturierung der Elektroden erfolgen. Hier besteht ein Ausweg darin, die aktive Schicht (beispielsweise: die Licht emittierende Schicht in OLEDs/PLEDs; Analoges gilt für Laser bzw. Ladungstransportschichten in allen Anwendungen) direkt strukturiert aufzubringen. Dass dies erhebliche Probleme bereitet, ist alleine schon aus den Dimensionen verständlich: Es müssen Strukturen im Bereich von einigen 10 µm bei Schichtdicken im Bereich von weniger als 100 nm bis zu wenigen µm geschaffen werden. In letzter Zeit wurden hierfür insbesondere verschiedene Drucktechniken in Erwägung gezogen, wie beispielsweise Tintenstrahldrucken, Off-Set-Drucken, etc.. Jedoch hat jede dieser Drucktechniken ihre eigenen Probleme, und keine ist bislang soweit ausgereift, dass sie für einen Massenfertigungsprozess anwendbar wäre. Außerdem wird hier (im Bereich der OLEDs) für die Elektroden die oben bereits geschilderte Maskentechnologie verwendet. Diese bringt jedoch auch hier die oben geschilderten Probleme der Belagbildung mit sich. Deshalb muss die Strukturierbarkeit durch Drucktechniken derzeit noch als ungelöstes Problem angesehen werden.

**[0004]** Ein anderer Ansatz zur Strukturierbarkeit wurde in WO 02/10129 und Nature 2003, 421, 829 vorgeschlagen. Dort werden strukturierbare Materialien beschrieben, die zur Verwendung in strukturierten Vorrichtungen, wie OLEDs, PLEDs, organischen Lasern, organischen Schaltelementen oder organischen Solarzellen geeignet sind. Es handelt sich dabei um organische Materialien, insbesondere elektrolumineszierende Materialien, die mindestens eine zur Vernetzung befähigte Oxetangruppe enthalten, deren Vernetzungsreaktion gezielt ausgelöst und gesteuert werden kann. In Macromol. Rapid Commun. 1999, 20, 225 sind mit Oxetangruppen funktionalisierte N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidine beschrieben, die photoinduziert vernetzbar sind. Diese Verbindungsklasse wird als strukturierbarer Lochleiter direkt auf der Anode der organischen elektronischen Vorrichtungen eingesetzt. Dabei wird den Materialien zur Vernetzung mindestens ein Photoinitiator zuge-mischt. Durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung wird eine Säure erzeugt, die durch kationische, ringöffnende Polymerisation eine Vernetzungsreaktion auslöst. Durch strukturierte Bestrahlung kann so ein Muster von Bereichen mit vernetztem und Bereichen mit unvernetztem Material erhalten werden. Durch geeignete Operationen (z. B. Spülen mit geeigneten Lösemitteln) können dann die Bereiche mit unvernetztem Material entfernt werden. Dies führt zu der gewünschten Strukturierung. So kann das nachfolgende Aufbringen der verschiedenen Schichten (bzw. anderer Materialien, die in Nachbarschaft zum ersten Material aufgebracht werden sollen) nach erfolgter Vernetzung durchgeführt werden. Die Bestrahlung, wie sie zur Strukturierung angewandt wird, ist ein Standardprozess der heutigen Elektronik und kann z. B. mit Lasern oder durch flächige Bestrahlung durch eine entsprechende Photomaske erfolgen. Diese Maske birgt hier keine Gefahr der Belegung, da hier ja nur Strahlung und kein Materialfluss durch die Maske zu verzeichnen ist. In ChemPhysChem 2000, 207 wird eine solche vernetzte Triarylamin-Schicht als Zwischenschicht zwischen einem leitfähigen dotierten Polymer und einem organischen lumineszierenden Halbleiter eingebracht. Dabei wird eine höhere Effizienz erhalten. Auch hier wird für die Vernetzung eine Photosäure verwendet. Dies scheint notwendig zu sein für die vollständige Vernetzung der Triarylaminschicht. Jedoch verbleiben die Photosäure bzw. deren Reaktionsprodukte nach der Vernetzung als Verunreinigung in der elektronischen Vorrichtung. Es ist allgemein anerkannt, dass sowohl organische wie auch anorganische Verunreinigungen den Betrieb organischer elektronischer Vorrichtungen stören können. Deshalb wäre es wünschenswert, die Verwendung der Photosäure weitestmöglich reduzieren zu können.

**[0005]** In EP 0637899 werden elektrolumineszierende Anordnungen mit ein oder mehreren Schichten vorgeschlagen, in denen mindestens eine Schicht durch thermische oder strahlungsinduzierte Vernetzung erhalten wird, die außerdem mindestens eine Emitterschicht enthalten und pro Schicht mindestens eine Ladungstransporteinheit. Dabei kann die Vernetzung radikalisch, anionisch, kationisch oder über eine photoinduzierte Ringschlussreaktion ablaufen. Als Vorteil wird genannt, dass dadurch mehrere Schichten übereinander aufgebaut werden können oder auch, dass die Schichten strahlungsinduziert strukturiert werden können. Es wird jedoch keine Lehre erteilt, durch welche der vielfältigen Vernetzungsreaktionen ein taugliches Device hergestellt werden kann und wie die Vernetzungsreaktion am besten durchgeführt wird. Es wird lediglich erwähnt, dass radikalisch vernetzbare Einheiten bzw. zur Photocycloaddition befähigte Gruppen bevorzugt sind, dass Hilfsstoffe verschiedener Art, wie beispielsweise auch Initiatoren, enthalten sein können und dass der Film bevorzugt mittels aktinischer Strahlung und nicht thermisch vernetzt wird. Auch geeignete Device-Konfigurationen sind nicht beschrieben. So ist nicht klar, wie viele Schichten das Device bevorzugt aufweist, wie dick diese sein sollen, welche Materialklassen bevorzugt involviert sind und welche davon vernetzt werden sollen. Daher ist es auch für den Fachmann nicht offensichtlich, wie die beschriebene Erfindung erfolgreich in die Praxis umgesetzt werden kann.

**[0006]** In Vorrichtungen für die organische Elektronik wird häufig zwischen die Elektrode (insbesondere die Anode) und das Funktionsmaterial eine Zwischenschicht aus einem leitfähigen, dotierten Polymer eingebracht, die als Ladungsinjektionsschicht fungiert (Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 2067–2069). Alternativ kann auch ein leitfähiges, dotiertes Polymer direkt als Anode (oder je nach Anwendung auch als Kathode) verwendet werden. Die geläufigsten dieser Polymere sind Polythiophenderivate (z. B. Poly-ethylendioxythiophen, PEDOT) und Polyanilin (PANI), die in der Regel mit Polystyrolsulfonsäure oder anderen polymergebundenen Brönstedt-Säuren dotiert und so in einen leitfähigen Zustand gebracht werden. Ohne in der nachfolgenden Erfindung an die Richtigkeit dieser speziellen Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass aus den sauren Gruppen bei Betreiben der Vorrichtung Protonen oder andere Verunreinigungen in die funktionelle Schicht diffundieren, die im Verdacht stehen, dort die Funktionalität der Vorrichtung bedeutend zu stören. So wird vermutet, dass diese Verunreinigungen die Effizienz wie auch die Lebensdauer der Vorrichtungen reduzieren. Insbesondere negativ wirken sich Protonen oder kationische Verunreinigungen dann aus, wenn die auf diese Schicht aufgebrachte funktionelle Halbleiterschicht kationisch vernetzbar ist und, wie oben beschrieben, strukturiert werden soll. Wir vermuten, dass durch die Anwesenheit von Protonen die funktionelle Schicht bereits teilweise oder vollständig vernetzt wird, ohne dass die Möglichkeit zur kontrollierten Vernetzung, beispielsweise durch aktinische Strahlung, gegeben ist. Damit geht der Vorteil der gezielten Strukturierbarkeit verloren. So

bieten kationisch vernetzbare Materialien zwar prinzipiell die Möglichkeit zur Strukturierung und somit eine Alternative zu Drucktechniken. Jedoch ist die technische Anwendung dieser Materialien bislang nicht möglich, da das Problem der unkontrollierten Vernetzung noch nicht gelöst ist.

**[0007]** Überraschend wurde nun gefunden, dass die elektronischen Eigenschaften der Vorrichtungen deutlich verbessert werden können, wenn zwischen die dotierte Zwischenschicht und die funktionelle organische Halbleiterschicht mindestens eine Pufferschicht eingebracht wird, die kationisch vernetzbar ist. Besonders gute Eigenschaften werden erhalten bei einer Pufferschicht, deren kationische Vernetzung thermisch induziert wird, d. h. durch Temperaturerhöhung auf 50–250°C, bevorzugt auf 80–200°C und der keine Photosäure zugesetzt wird. Ein weiterer Vorteil dieser Pufferschicht besteht darin, dass die nicht kontrollierbare Vernetzung eines kationisch vernetzbaren Halbleiters durch Verwendung der Pufferschicht vermieden werden kann.

**[0008]** Gegenstand der Erfindung sind daher elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine Schicht eines leitfähigen, dotierten Polymers und eine Schicht eines organischen Halbleiters, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen diese beiden Schichten mindestens eine leitende oder halbleitende organische Pufferschicht eingebracht ist, welche kationisch polymerisierbar ist und der weniger als 0,5% einer Photosäure zugemischt ist.

**[0009]** Bevorzugt ist dabei, wenn der halbleitenden organischen Pufferschicht keine Photosäure zugemischt ist.

**[0010]** Weiterhin bevorzugt ist eine organische Pufferschicht, deren Vernetzung in der entsprechenden Device-Anordnung thermisch, d. h. durch Temperaturerhöhung auf 50–250°C, bevorzugt auf 80–200°C, ohne Zusatz weiterer Hilfsstoffe, wie beispielsweise Photosäuren, induziert werden kann.

**[0011]** Eine Photosäure ist eine Verbindung, die bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung durch photochemische Reaktion eine protische Säure freisetzt. Beispiele für Photosäuren sind 4-(Thio-phenoxyphenyl)-diphenylsulfonium hexafluoroantimonat oder {4-[(2-Hydroxytetradecyl)-oxyl]-phenyl}-phenyliodonium hexafluoroantimonat und andere, wie in EP 1308781 beschrieben. Die Photosäure kann für die Vernetzungsreaktion zugesetzt werden, wobei bevorzugt ein Anteil von ca. 0,5 bis 3 Gew. % gewählt wird.

**[0012]** Elektronische Vorrichtungen im Sinne dieser Erfindung sind organische oder polymere Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs, vgl. z. B. EP-A-0 676 461, WO 98/27136), organische Solarzellen (O-SC, vgl. z. B. WO 98/48433, WO 94/05045), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FET, vgl. z. B. US 5705826, US 5596208, WO 00/42668), organische Schaltelemente (O-IC, vgl. z. B. WO 95131833, WO 99/10939), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (O-Laser, vgl. z. B. WO 98/03566). Organisch im Sinne dieser Erfindung bedeutet, dass mindestens eine Schicht eines organischen leitfähigen dotierten Polymers, mindestens eine leitende oder halbleitende organische Pufferschicht und mindestens eine Schicht bestehend aus einem organischen Halbleiter vorhanden sind; es können aber außer diesen auch weitere organische Schichten (beispielsweise Elektroden, etc.) vorhanden sein. Es können aber durchaus auch Schichten vorhanden sein, die nicht auf organischen Materialien basieren, wie beispielsweise weitere Zwischenschichten oder Elektroden. Der Begriff „organisch“ leitet sich vom Begriff „organische Chemie“ ab, dem historischen Begriff für die Chemie der Kohlenstoff-Verbindungen.

**[0013]** Die elektronische Vorrichtung ist im einfachsten Fall aufgebaut aus Substrat (üblicherweise Glas oder eine Kunststoffolie), Elektrode, Zwischenschicht aus einem leitfähigen, dotierten Polymer, erfindungsgemäße kationisch vernetzbare Pufferschicht, organischer Halbleiter und Gegenelektrode. Diese Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt. Dabei kann es auch bevorzugt sein, als Elektrodenmaterial für eine oder beide Elektroden direkt ein leitfähiges, dotiertes Polymer zu verwenden und dann keine Zwischenschicht aus leitfähigem, dotiertem Polymer einzubringen. Für Anwendungen in O-FETs ist es außerdem nötig, dass der Aufbau außer Elektrode und Gegenelektrode (Source und Drain) noch eine weitere Elektrode (Gate) enthält, die durch eine Isolatorschicht mit einer in der Regel hohen Dielektrizitätskonstante vom organischen Halbleiter abgetrennt ist. Außerdem kann es sinnvoll sein, in die Vorrichtung noch weitere Schichten einzubringen.

**[0014]** Die Elektroden werden so gewählt, dass ihr Potential möglichst gut mit dem Potential der angrenzenden organischen Schicht übereinstimmt, um eine möglichst effiziente Elektronen- bzw. Lochinjektion zu gewährleisten. Soll die Kathode Elektronen injizieren, wie dies beispielsweise in OLEDs/PLEDs oder n-leitenden O-FETs der Fall ist, oder Löcher aufnehmen, wie dies beispielsweise in O-SCs der Fall ist, sind als Kathode

Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen mit verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm etc.). Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den vorgenannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Die Kathoden sind üblicherweise zwischen 10 und 10000 nm, bevorzugt zwischen 20 und 1000 nm, dick.

**[0015]** Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter (bzw. anderen funktionellen Schichten, die gegebenenfalls anwesend sind) eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden -oxide in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser dielektrischen Schicht beträgt bevorzugt zwischen 1 und 10 nm. Wenn das Potential der Kathode keine entscheidende Rolle in der Funktion der Vorrichtung spielt, wie beispielsweise bei p-leitenden O-FETs, kommen auch andere Kathodenmaterialien in Frage, wie beispielsweise solche, die unten als Anodenmaterialien näher ausgeführt werden.

**[0016]** Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt, wenn an der Anode Löcher injiziert (wie beispielsweise in OLEDs/PLEDs, p-leitenden O-FETs) bzw. Elektronen aufgenommen (wie beispielsweise O-SCs) werden sollen. Bevorzugt weist die Anode ein Potential größer 4,5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/Pt/PtO<sub>x</sub>) bevorzugt sein. Die Anode kann auch aus einem leitfähigen, dotierten organischen Material (z. B. ein leitfähiges, dotiertes Polymer) bestehen.

**[0017]** Für manche Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER, organischer optischer Verstärker) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

**[0018]** Ein ähnlicher Aufbau gilt auch für invertierte Strukturen, bei denen das Licht aus der Kathode ausgekoppelt bzw. an der Kathode eingestrahlt wird. Die Kathode besteht dann bevorzugt aus den oben beschriebenen Materialien mit dem Unterschied, dass das Metall sehr dünn und damit transparent ist. Die Schichtdicke der Kathode liegt bevorzugt unter 50 nm, besonders bevorzugt unter 30 nm, insbesondere unter 10 nm. Darauf wird noch ein weiteres transparentes, leitfähiges Material aufgebracht, wie beispielsweise Indium-Zinn-Oxid (ITO), Indium-Zink-Oxid (IZO), etc..

**[0019]** Als leitfähiges, dotiertes Polymer (entweder als Elektrode oder als zusätzliche Ladungsinjektionsschicht oder „Planarisation Layer“, um Unebenheiten der Elektrode auszugleichen und so Kurzschlüsse zu minimieren) kommen verschiedene organische, dotierte leitfähige Polymere in Frage. Bevorzugt sind hier Polymere, die je nach Anwendung eine Leitfähigkeit von  $> 10^{-8}$  S/cm aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung ist das leitfähige, dotierte Polymer auf die Anode aufgebracht oder fungiert direkt als Anode (oder ist in p-leitenden O-FETs auch auf die Kathode aufgebracht oder fungiert als Kathode). Hier beträgt das Potential der Schicht bevorzugt 4 bis 6 eV vs. Vakuum. Die Schichtdicke der Schicht beträgt bevorzugt zwischen 10–500 nm, besonders bevorzugt zwischen 20–250 nm. Ist das leitfähige, dotierte Polymer selbst die Elektrode, sind die Schichten im Allgemeinen dicker, um eine gute elektrische Verbindung nach außen und einen geringen kapazitiven Widerstand zu gewährleisten. Besonders bevorzugt werden Derivate von Polythiophen (besonders bevorzugt Polyethyldioxythiophen, PEDOT) und Polyanilin (PANI) verwendet. Die Dotierung erfolgt in der Regel durch Säuren oder durch Oxidationsmittel. Bevorzugt erfolgt die Dotierung durch polymergebundene Brönsted-Säuren. Besonders bevorzugt sind hierfür allgemein polymergebundene Sulfonsäuren, insbesondere Poly(styrolsulfonsäure), Poly(vinylsulfonsäure) und PAMPSA (Poly(2-acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure)). Das leitfähige Polymer wird in der Regel aus einer wässrigen Lösung oder Dispersion aufgetragen und ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Dadurch kann die Folgeschicht aus organischen Lösungsmitteln problemlos aufgebracht werden.

**[0020]** Als organische Halbleiter kommen prinzipiell niedermolekulare, oligomere, dendrimere oder polymere halbleitende Materialien in Frage. Unter einem organischen Material im Sinne dieser Erfindung sollen nicht nur rein organische Materialien, sondern auch metallorganische Materialien und Metallkoordinationsverbindungen mit organischen Liganden verstanden werden. Dabei können die oligomeren, dendrimere oder polymeren Materialien konjugiert, nicht-konjugiert oder auch teilkonjugiert sein. Konjugierte Polymere im Sinne dieser Er-

findung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerthen. Es sind jedoch keine Polymere gemeint, welche absichtlich eingefügte größere Mengen an nicht-konjugierten Segmenten enthalten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Esterverknüpfungen, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert. Außerdem sollen unter einem konjugierten organischen Material auch  $\pi$ -konjugierte Polysilane, -germylene und Analoga verstanden werden, die organische Seitengruppen tragen und dadurch aus organischen Lösungsmitteln aufgebracht werden können, wie beispielsweise Poly(phenylmethylsilan). Nicht-konjugierte Materialien sind Materialien, in denen keine längeren konjugierten Einheiten in der Hauptkette bzw. im Dendrimergerüst auftreten. Unter teilkonjugierten Materialien sollen Materialien verstanden werden, die längere konjugierte Abschnitte in der Hauptkette bzw. im Dendrimergrundgerüst aufweisen, die durch nicht-konjugierte Einheiten überbrückt sind, oder die längere konjugierte Einheiten in der Seitenkette enthalten. Typische Vertreter konjugierter Polymere, wie sie beispielsweise in PLEDs oder O-SCs verwendet werden können, sind Poly-para-phenylenvinyl (PPV) oder Systeme, die im weitesten Sinne auf Poly-p-phenyl (PPP) basieren, und Derivate dieser Strukturen. Für die Verwendung in O-FETs sind vor allem Materialien mit hoher Ladungsträgermobilität von Interesse. Materialien mit hoher Lochmobilität sind beispielsweise Oligo- oder Poly(triarylamine), Oligo- oder Poly(thiophene) und Copolymere, die einen hohen Anteil dieser Einheiten enthalten.

**[0021]** Die Schichtdicke des organischen Halbleiters beträgt je nach Anwendung bevorzugt 10–500 nm, besonders bevorzugt 20–250 nm.

**[0022]** Unter Dendrimer soll hier eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionellen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so dass eine baumartige Struktur erhalten wird. Dabei können sowohl das Zentrum, als auch die Monomere beliebige verzweigte Strukturen annehmen, die sowohl aus rein organischen Einheiten, als auch Organometallverbindungen oder Koordinationsverbindungen bestehen. Dendrimer soll hier allgemein so verstanden werden, wie dies beispielsweise in M. Fischer, F. Vögtle, *Angewandte Chemie, Int. Ed.* 1999, 38, 885–905 beschrieben ist.

**[0023]** Um mehrere organische Halbleiter aus Lösung übereinander aufbringen zu können, was für viele optoelektronische Anwendungen (z. B. PLEDs) von Vorteil ist, wurden vernetzbare organische Schichten entwickelt (WO 02/10129). Diese sind nach der Vernetzungsreaktion unlöslich und können daher durch Lösungsmittel beim Aufbringen weiterer Schichten nicht mehr angegriffen werden. Vernetzbare organische Halbleiter haben auch zur Strukturierung mehrfarbiger PLEDs oder organischer elektronischer Devices (z. B. O-FETs) Vorteile. Bevorzugt ist also weiterhin die Verwendung vernetzbarer organischer Halbleiter. Bevorzugte Vernetzungsreaktionen sind kationische Polymerisationen, basierend auf elektronenreichen Olefinderivaten, heteronuklearen Mehrfachbindungen mit Heteroatomen oder Heterogruppierungen oder Ringen mit Heteroatomen (z. B. O, S, N, P, Si etc.). Besonders bevorzugte Vernetzungsreaktionen sind kationische Polymerisationen, basierend auf Ringen mit Heteroatomen. Solche besonders bevorzugten Vernetzungsreaktionen sind unten für die erfindungsgemäße Pufferschicht ausführlich beschrieben.

**[0024]** Halbleitende lumineszierende Polymere, die chemisch vernetzt werden können, werden in WO 96/20253 offenbart. Als besonders geeignet haben sich Oxetanhaltige halbleitende Polymere erwiesen, wie sie in WO 02/10129 beschrieben sind. Diese können durch Zusatz einer Photosäure (Verbindung, die nach Bestrahlung mit Licht geeigneter Energie, im Allgemeinen UV-Licht, saure Einheiten, z. B. Protonen, freisetzt) gezielt und kontrolliert vernetzt werden. Es kommen aber auch vernetzbare niedermolekulare Verbindungen in Frage, wie beispielsweise kationisch vernetzbare Triarylamine (M. S. Bayer, T. Braig, O. Nuyken, D. C. Müller, M. Groß, K. Meerholz, *Macromol. Rapid Commun.* 1999, 20, 224–228; D. C. Müller, T. Braig, H.-G. Nothofer, M. Arnoldi, M. Groß, U. Scherf, O. Nuyken, K. Meerholz, *ChemPhysChem* 2000, 207–211). Diese Beschreibungen sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

**[0025]** Ohne damit an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass die in dem leitfähigen dotierten Polymer enthaltenen Protonen oder andere kationische Verunreinigungen bereits eine kationische Polymerisation auslösen können, wenn darauf ein kationisch vernetzbarer Halbleiter aufgebracht wird, und damit deren Strukturierung unmöglich machen. Aber auch Schichten organischer Halbleiter, die nicht kat-



ionisch versetzbar sind, auf leitfähigen, dotierten Polymeren sind problematisch, da Verunreinigungen und deren Diffusion aus den dotierten Polymeren im Verdacht stehen, begrenzend für die Lebensdauer der elektronischen Vorrichtung zu sein.

**[0026]** Erfindungsgemäß ist daher die Einführung einer Pufferschicht, die zwischen dem leitfähigen, dotierten Polymer und dem organischen Halbleiter eingebracht wird und die kationisch versetzbare Einheiten trägt, so dass sie niedermolekulare, kationische Spezies sowie intrinsische kationische Ladungsträger aufnehmen kann, die aus dem leitfähigen, dotierten Polymer diffundieren können. Diese Pufferschicht kann vor der Vernetzung sowohl niedermolekular als auch oligomer, dendrimer oder polymer sein. Die Schichtdicke liegt bevorzugt im Bereich von 5–300 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 10–200 nm. Bevorzugt liegt das Potential der Schicht zwischen dem Potential des leitfähigen, dotierten Polymers und dem des organischen Halbleiters, damit die Ladungsinjektion nicht behindert wird, d. h. dass sowohl die Ladungsinjektion aus dem leitfähigen, dotierten Polymer in die Pufferschicht, wie auch aus der Pufferschicht in den organischen Halbleiter begünstigt ist. Dies kann erreicht werden durch geeignete Wahl der Materialien für die Pufferschicht sowie geeignete Substitution der Materialien.

**[0027]** Bevorzugte Materialien für die Pufferschicht leiten sich ab von lochleitenden Materialien, wie sie auch in anderen Anwendungen als Lochleiter verwendet werden. Besonders bevorzugt eignen sich hierfür kationisch versetzbare Materialien auf Triarylamin-Basis, auf Thiophen-Basis, auf Triarylphosphin-Basis oder Kombinationen dieser Systeme. Durch geeignete Substitution können die Potentiale dieser Verbindungen eingestellt werden. So erhält man durch Einführung elektronenziehender Substituenten (z. B. F, Cl, CN, etc.) Verbindungen mit einem niedrigeren HOMO (= höchstes besetztes Molekülorbital), während durch Einführung elektronenschiebender Substituenten (z. B. Alkoxygruppen, Aminogruppen, etc.) ein höheres HOMO erreicht wird.

**[0028]** Bei der erfindungsgemäßen Pufferschicht kann es sich um niedermolekulare Verbindungen handeln, die in der Schicht vernetzt und so unlöslich gemacht werden. Ebenfalls kommen oligomere, dendrimere oder polymere lösliche Verbindungen in Frage, die durch anschließende kationische Vernetzung unlöslich gemacht werden.

**[0029]** Ohne bei dieser Erfindung an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, sind kationische Spezies, die aus dem leitfähigen, dotierten Polymer diffundieren können, an erster Stelle Protonen, die ursprünglich aus dem verwendeten Dotiermittel (häufig polymergebundene Sulfonsäuren) stammen können, aber auch aus ubiquitärem Wasser. Kationische Spezies, wie beispielsweise Metallionen, können auch als (ungewollte) Verunreinigungen im leitfähigen Polymer vorhanden sein. Eine weitere mögliche Quelle kationischer Spezies ist die Elektrode, auf die das leitfähige Polymer aufgetragen ist. So können beispielsweise aus einer ITO-Anode Indiumionen austreten und in die aktiven Schichten des Devices diffundieren. Weitere, möglicherweise vorhandene, niedermolekulare kationische Spezies sind monomere oder oligomere Bestandteile des leitfähigen Polymers, die durch Protonierung oder andere Dotierung in einen kationischen Zustand überführt werden. Es ist weiterhin möglich, dass durch oxidative Dotierung eingebrachte Ladungsträger in die Halbleiterschicht diffundieren.

**[0030]** Die kationisch vernetzbare Pufferschicht kann diffundierende kationische Spezies aufnehmen, indem dadurch die Vernetzungsreaktion initiiert wird; andererseits wird durch die Vernetzung gleichzeitig die Pufferschicht unlöslich gemacht, so dass das anschließende Auftragen des organischen Halbleiters aus den üblichen organischen Lösungsmitteln keine Probleme bereitet. Die vernetzte Pufferschicht stellt eine weitere Barriere gegen Diffusion dar.

**[0031]** Bevorzugte kationisch polymerisierbare Gruppen sind folgende funktionelle Gruppen:

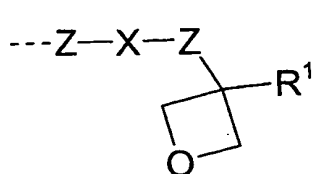
- 1) elektronenreiche Olefinderivate,
- 2) heteronukleare Mehrfachbindungen mit Heteroatomen oder Heterogruppierungen oder
- 3) Ringe mit Heteroatomen (z. B. O, S, N, P, Si, etc.), die durch kationische ringöffnende Polymerisation (cationic ring-opening polymerisation) reagieren.

**[0032]** Bevorzugt sind organische Materialien, bei denen mindestens ein H-Atom durch eine Gruppe ersetzt ist, die durch kationische ringöffnende Polymerisation reagiert. Einen allgemeinen Überblick über die kationische ringöffnende Polymerisation gibt beispielsweise E. J. Goethals et al., „Cationic Ring Opening Polymerization“ (New Methods Polym. Synth. 1992, 67–109).

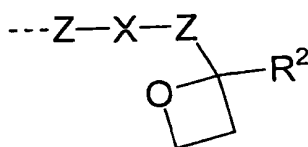
**[0033]** Allgemein eignen sich hierfür nicht-aromatische cyclische Systeme, in denen ein oder mehrere Ringatome gleich oder verschieden O, S, N, P, Si etc. sind. Bevorzugt sind hier cyclische Systeme mit 3 bis 7 Ringa-

tomen, in denen 1–3 Ringatome gleich oder verschieden O, S oder N sind. Beispiele für solche Systeme sind unsubstituierte oder substituierte cyclische Amine (z. B. Aziridin, Azetidin, Tetrahydropyrrol, Piperidin), cyclische Ether (z. B. Oxiran, Oxetan, Tetrahydrofuran, Pyran, Dioxan), ebenso wie die entsprechenden Schwefel-derivate, cyclische Acetate (z. B. 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxepan, Trioxan), Lactone, cyclische Carbonate, aber auch cyclische Strukturen, die unterschiedliche Heteroatome im Cyclus enthalten, wie beispielsweise Oxazoline, Dihydrooxazine oder Oxazolone. Bevorzugt sind weiterhin cyclische Siloxane mit 4 bis 8 Ringatomen.

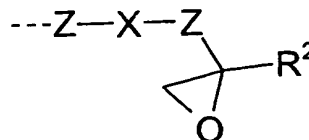
**[0034]** Ganz besonders bevorzugt sind hierbei niedermolekulare, oligomere oder polymere organische Materialien, bei denen mindestens ein H-Atom durch eine Gruppe der Formel (I), Formel (II) oder Formel (III) ersetzt ist;



Formel (I)



Formel (II)



Formel (III)

dabei gilt

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxyalkyl, Alkoxy- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 18 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen, wie Cl und F, oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, ersetzt sein können,

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 18 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen, wie Cl und F, oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, ersetzt sein können,

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- oder eine bivalente Gruppe  $-(CR^3R^4)_n-$ ,

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe  $-(CR^3R^4)_n-$ ,

$R^3$ ,  $R^4$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenyl-Gruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome auch durch Halogen, wie Cl oder F, oder CN ersetzt sein können; dabei können auch zwei oder mehr Reste  $R^3$  bzw.  $R^4$  miteinander ein Ringsystem bilden,

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen 0 und 20, vorzugsweise zwischen 1 und 10, insbesondere zwischen 1 und 6,

mit der Maßgabe, dass die Anzahl dieser Gruppen gemäß Formel (I) bzw. Formel (II) bzw. Formel (III) durch die maximal verfügbaren, d. h. substituierbaren H-Atome begrenzt ist.

**[0035]** Die Vernetzung dieser Einheiten kann beispielsweise durch thermisches Behandeln der Vorrichtung in diesem Stadium durchgeführt werden. Es ist nicht nötig und auch nicht wünschenswert, für die Vernetzung eine Photosäure zuzusetzen, da dadurch Verunreinigungen in den organischen Halbleiter eingebracht werden. Ohne an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass durch die aus der leitfähigen, dotierten Polymerschicht austretenden Protonen die Vernetzung der Pufferschicht ausgelöst wird. Bevorzugt findet diese Vernetzung bei einer Temperatur von 120 bis 240 °C und einer Dauer von 10 bis 60 Minuten in einer inerten Atmosphäre statt. Besonders bevorzugt findet diese Vernetzung bei einer Temperatur von 160 bis 200 °C und einer Dauer von 20 bis 40 Minuten in einer inerten Atmosphäre statt.

**[0036]** Für die Herstellung der Vorrichtungen wird in der Regel folgendes allgemeine Verfahren angewandt, das entsprechend ohne weiteres erfinderisches Zutun für den Einzelfall anzupassen ist:

- Ein Substrat (z. B. Glas oder auch ein Kunststoff) wird mit der Anode beschichtet (beispielsweise Indium-Zinn-Oxid, ITO, etc.). Anschließend wird die Anode (z. B. photolithografisch) der gewünschten Anwendung gemäß strukturiert und verschaltet. Es kann hier auch sein, dass das ganze Substrat und die entsprechende Verschaltung zunächst über einen recht aufwändigen Prozess erzeugt wird, um dadurch eine sogenannte Aktiv-Matrix-Steuerung zu ermöglichen. Das mit der Anode beschichtete vorgereinigte Substrat wird entweder mit Ozon oder mit Sauerstoffplasma behandelt oder kurze Zeit mit einer Excimer-Lampe be-

strahlt.

- Anschließend wird zunächst ein leitfähiges Polymer, z. B. ein dotiertes Polythiophen- (PEDOT) oder Polyanilin-derivat (PANI) in einer dünnen Schicht zwischen 10 und 500 nm, bevorzugt zwischen 20 und 300 nm Schichtdicke, auf das ITO-Substrat durch Spincoaten oder andere Beschichtungsverfahren aufgebracht.
- Auf diese Schicht wird die erfindungsgemäße kationisch vernetzbare Pufferschicht aufgebracht. Die entsprechende Verbindung wird dazu zunächst in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst und schließlich filtriert. Da organische Halbleiter und v. a. die Oberflächen der Schichten teilweise extrem durch Sauerstoff oder andere Luftbestandteile beeinflusst werden, empfiehlt es sich, diese Operation unter Schutzgas durchzuführen. Als Lösemittel für polymere Verbindungen eignen sich aromatische Flüssigkeiten wie beispielsweise Toluol, Xylol, Anisol, Chlorbenzol, aber auch andere, wie beispielsweise cyclische Ether (z. B. Dioxan, Methyldioxan, THF) oder auch Amide, wie beispielsweise NMP oder DMF, aber auch Lösemittelgemische, wie in der Anmeldeschrift WO 02/072714 beschrieben. Für niedermolekulare Verbindungen eignen sich auch weitere organische Lösemittel, die abhängig von der verwendeten Verbindungsklasse gewählt werden. Mit diesen Lösungen können die vorher beschriebenen Träger ganzflächig beschichtet bzw. lackiert werden, z. B. durch Spin-Coat-Verfahren, Schwall- und Wellenbeschichtung oder Racker-Techniken. Die Vernetzung kann dann erfolgen, indem das Device in diesem Stadium in einer inerten Atmosphäre erhitzt wird. Es ist hier nicht nötig und auch nicht wünschenswert, eine Photosäure zuzusetzen, um Verunreinigung des Materials zu vermeiden; die thermische Behandlung der Pufferschicht auf dem dotierten Polymer reicht aus, um die Vernetzungsreaktion zu starten. Optional kann anschließend mit einem Lösungsmittel, wie beispielsweise THF, gespült werden. Abschließend wird getrocknet.
- Darauf bringt man dann eine Lösung eines organischen Halbleiters auf. Die Wahl des Halbleiters hängt von der gewünschten Anwendung ab. Wird ein vernetzbarer organischer Halbleiter verwendet, wird dieser entsprechend der gewünschten Anwendung durch gezielte Vernetzung strukturiert. Dies kann bei kationisch vernetzbaren Halbleitern beispielsweise durch Zusatz einer Photosäure, Bestrahlung durch eine Schattenmaske und anschließende thermische Behandlung erfolgen. Da die darunter liegende Pufferschicht nicht sauer ist, sollte an dieser Stelle nicht auf die Verwendung einer Photosäure verzichtet werden. Der nicht-vernetzte Anteil des Halbleiters kann anschließend mit einem organischen Lösemittel, in dem der Halbleiter löslich ist, abgewaschen werden. Dieser Prozess kann für unterschiedliche Materialien wiederholt werden, um auf diese Weise strukturiert mehrere Materialien nebeneinander aufzubringen. So können beispielsweise elektrolumineszierende Polymere unterschiedlicher Emissionsfarbe strukturiert nebeneinander für ein Vollfarbdisplay oder organische Feldeffekttransistoren verschiedener Funktion nebeneinander für organische Schaltungen aufgebracht werden. Es können dabei auch mehrere vernetzbare Schichten übereinander aufgebracht werden.
- Auf diese Polymerschichten können optional weitere funktionelle Schichten, wie beispielsweise Ladungsinjektions- oder -transportschichten oder Lochblockierschichten aufgebracht werden, z. B. aus Lösung durch Methoden, wie diese für die Pufferschicht beschrieben wurden, aber auch durch Aufdampfen.
- Anschließend wird eine Kathode aufgebracht. Dies erfolgt nach dem Stand der Technik durch einen Vakuumprozess und kann beispielsweise sowohl durch thermisches Bedampfen als auch durch Plasmaspritzen (Sputtern) geschehen. Die Kathode kann dabei vollflächig oder auch durch eine Maske strukturiert aufgebracht werden. Geeignete Kathodenmaterialien wurden bereits oben ausführlich beschrieben.
- Da viele der Anwendungen empfindlich auf Wasser, Sauerstoff oder sonstige Bestandteile der Atmosphäre reagieren, ist eine effektive Einkapselung des Devices unerlässlich. Wie diese Einkapselung durchgeführt werden kann, ist beispielsweise ausführlich beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10261545.4.
- Der oben beschriebene Aufbau wird für die einzelnen Anwendungen entsprechend angepasst und optimiert und kann allgemein für verschiedene Anwendungen, wie organische und polymere Leuchtdioden, organische Solarzellen, organische Feldeffekttransistoren, organische Schaltelemente, organische optische Verstärker oder organische Laserdioden verwendet werden.

**[0037]** Überraschend bietet diese vernetzbare Pufferschicht, die zwischen das leitfähige, dotierte Polymer und den organischen Halbleiter eingebracht wird, nun folgende Vorteile:

- 1) Niedermolekulare Spezies, insbesondere geladene, stehen im Verdacht, sich negativ auf die Lebensdauer der elektronischen Vorrichtung auszuwirken. Durch Einbringen der erfindungsgemäßen vernetzbaren Pufferschicht verbessern sich die optoelektronischen Eigenschaften der elektronischen Vorrichtung. So beobachtet man eine höhere Effizienz und höhere Lebensdauer bei verringerter Betriebsspannung. Dabei fällt insbesondere auf, dass dieser Effekt, insbesondere auf die Lebensdauer, besonders ausgeprägt ist, wenn die Vernetzung der Pufferschicht thermisch initiiert wird. Wird der Pufferschicht zur Vernetzung eine Photosäure zugesetzt, wie es in der Literatur beschrieben ist, bleibt die Lebensdauer praktisch unverändert.
- 2) Da die Pufferschicht vermutlich kationische Spezies abfängt, die aus dem leitfähigen, dotierten Polymer austreten, werden diese an der Diffusion in den organischen Halbleiter gehindert. Handelt es sich bei dem

organischen Halbleiter nun um eine kationisch vernetzbare Verbindung, wird so eine ungewollte Vernetzung des Halbleiters vermieden. Dadurch wird die kontrollierte Strukturierung des Halbleiters erst ermöglicht, die bislang so nicht möglich war.

**[0038]** Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. In diesen Beispielen wird nur auf organische und polymere Leuchtdioden eingegangen. Der Fachmann kann jedoch aus den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere elektronische Vorrichtungen darstellen, wie beispielsweise O-SC, O-FETs, O-ICs, optische Verstärker und O-Laser, um nur einige weitere Anwendungen zu nennen.

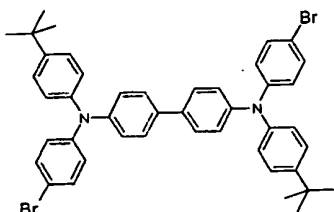
Beispiele:

Beispiel 1: Synthese eines kationisch vernetzbaren Polymers P1 für die Verwendung als Pufferschicht

a) Synthese literaturbekannter Vorstufen

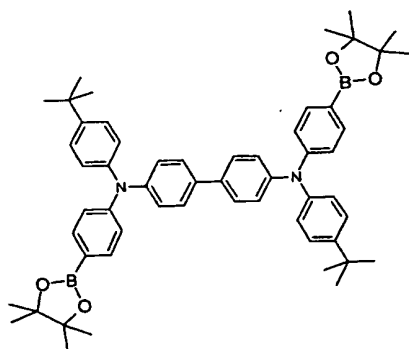
**[0039]** 3-Ethyl-3-(iodmethyl)oxetan (WO 9621657), 11-(4-Bromphenoxy)-1-undecanol (M. Trollsas et al., Macromol. Chem. Phys. 1996, 197, 767-779) und N,N'-Diphenylbenzidin (K. Wiechert et al., Zeitschrift Chem. 1975, 15, 49-50) wurden gemäß der Literatur synthetisiert.

b) Synthese von N,N'-Bis-(4-bromphenyl)-N,N'-bis-(4-tert-butylphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin (Monomer M1)



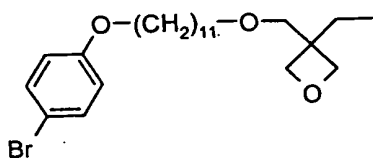
**[0040]** Die Synthese von Monomer M1 ist beschrieben in WO 02/077060.

c) Synthese von N,N'-Bis-(4-boronsäurepinakolester)phenyl-N,N'-bis-(4-tert-butylphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin (Monomer M2)



**[0041]** Die Synthese von Monomer M2 ist beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337077.3.

d) Synthese von 3-(11-(4-Bromphenoxy)-undecan-1-oxy)methylen-3-ethyl-oxetan



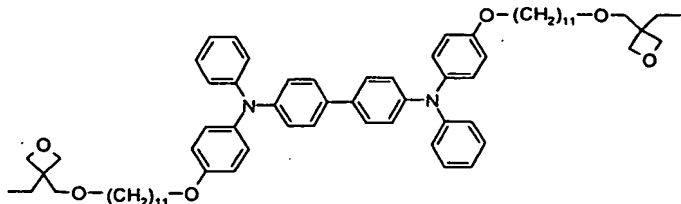
**[0042]** 1,6 g (30 mmol) NaH wurden in 70 mL trockenem DMF suspendiert und unter Schutzgas gerührt. Dazu

wurde bei 40 °C eine Lösung aus 6,8 g (20 mmol) 11-(4-Bromphenoxy)-1-undecanol in 25 ml DMF gegeben. Nach 1 h wurden 2,96 g (22 mmol) 3-Ethyl-3-(iodmethyl)oxetan und 0,166 g (1,0 mmol) KI zugegeben und 24 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit 200 mL Wasser und 200 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt, über  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde chromatographisch gereinigt (Silica, Laufmittel Hexan). Die Ausbeute betrug 3,2 g (89 % d. Th.), die Reinheit 98% (nach HPLC).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 1,45 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H), 1,45 (m, 14H), 1,55 (m, 2H), 1,75 (m, 4H), 3,42 (t,  $J = 6,3$  Hz, 2H), 3,46 (s, 2H), 3,85 (t,  $J = 6,3$  Hz, 2H), 4,39 (d,  $J = 5,9$  Hz, 2H), 4,44 (d,  $J = 5,9$  Hz, 2H), 6,75 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 7,35 (d,  $J = 9$  Hz, 2H).

e) Synthese von Oxetan-substituiertem N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin

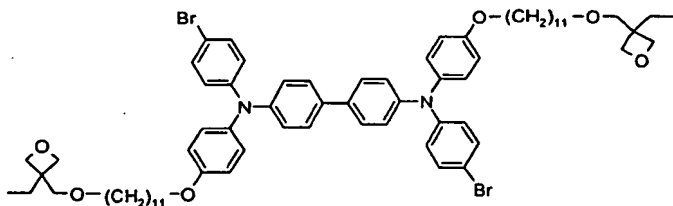
**[0043]** Eine entgaste Lösung von 5,1 g (9,7 mmol) N,N'-Diphenylbenzidin und 14 g (21,4 mmol) 3-(11-(4-Bromphenoxy)-undecan-1-oxy)methylen-3-ethyl-oxetan in 250 mL



**[0044]** Toluol wurde 1 h mit  $\text{N}_2$  gesättigt. Dann wurde die Lösung zunächst mit 0,12 g (0,39 mmol)  $\text{P}(\text{tBu})_3$ , dann mit 69 mg (0,19 mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  versetzt. Anschließend wurden 3,8 g (50,4 mmol) festes  $\text{NaOtBu}$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 0,85 g  $\text{NaCN}$  und 10 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wurde mit  $4 \times 50$  mL  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhielt man durch Umkristallisation aus Dioxan in einer Reinheit von 99,2% (gemäß HPLC). Die Ausbeute betrug 12 g (75% d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 0,81 (t,  $J = 7,3$  Hz, 6H), 1,17 (t,  $J = 7,0$  Hz, 12H), 1,23-1,35 (m, 28H), 3,94 (t,  $J = 6,3$  Hz, 4H), 4,03 (t,  $J = 6,3$  Hz, 8H), 4,21 (d,  $J = 5,9$  Hz, 4H), 4,29 (d,  $J = 5,9$  Hz, 4H), 6,91-7,01 (m, 14H), 7,04 (d,  $J = 9$  Hz, 4H), 7,27 (d,  $J = 8$  Hz, 4H), 7,49 (d,  $J = 8,7$  Hz, 4H).

f) Synthese von Oxetan-substituiertem, bromierten N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin (Monomer M3)



**[0045]** 45,72 g (43,7 mmol) Oxetan-substituiertes N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin wurden in 500 mL THF vorgelegt. Dazu wurde bei 0 °C unter Lichtausschluss eine Lösung aus 15,15 g (84,4 mmol) NBS in 300 mL THF getropft. Man ließ auf RT kommen und rührte 4 h weiter. Es wurden 500 mL Wasser zugesetzt, und die Mischung wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt. Nach wiederholter chromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 4:1) erhielt man das Produkt in einer Ausbeute von 44 g (85 % d. Th.) als blassbraunes Öl, welches eine Reinheit von 99,2 % (gemäß HPLC) aufwies.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 500 MHz): 0,81 (t,  $J = 7,3$  Hz, 6H), 1,17 (t,  $J = 7,0$  Hz, 12H), 1,23-1,35 (m, 28H), 3,94 (t,  $J = 6,3$  Hz, 4H), 4,03 (t,  $J = 6,3$  Hz, 8H), 4,21 (d,  $J = 5,9$  Hz, 4H), 4,29 (d,  $J = 5,9$  Hz, 4H), 6,91-7,02 (m, 12H), 7,04 (d,  $J = 9$  Hz, 4H), 7,29 (d,  $J = 8$  Hz, 4H), 7,51 (d,  $J = 8,7$  Hz, 4H).

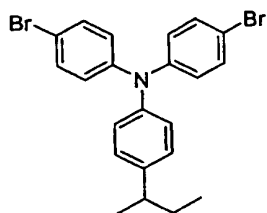
g) Polymersynthese: Synthese von Polymer P1

**[0046]** 1,7056 g (2 mmol) Monomer M2, 0,9104 g (1,2 mmol) Monomer M1, 0,9723 g (0,8 mmol) Monomer M3 und 2,03 g (4,4 mmol) Kaliumphosphat-Hydrat wurden in 12,5 mL Toluol, 12,5 mL Dioxan und 12 mL Wasser (alle Lösungsmittel sauerstofffrei) gelöst und bei 40 °C 30 Minuten mit einem Argonstrom entgast. Dann wurden 0,90 mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 6,30 mg  $\text{P}(\text{o-tol})_3$  als Katalysator zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Es wurden 20 mL Toluol und als Endcapper 12 mg (0,04 mmol) 3,4-Bisphentoxyl-

benzoboronsäure zugegeben, 1 h unter Rückfluss erhitzt, dann wurden 20 mg (0,06 mmol) 3,4-Bispentoxybenzobromid zugegeben und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf 65°C abgekühlt und 4 h mit 10 mL 5%iger wässriger Natrium-N,N-Diethyldithiocarbamat-Lösung ausgerührt. Die organische Phase wurde mit 3 × 80 mL Wasser gewaschen und durch Zugabe in das doppelte Volumen Methanol ausgefällt. Das Rohpolymer wurde in Chlorbenzol gelöst, über Celit filtriert und durch Zugabe des doppelten Volumens Methanol gefällt. Man erhielt 2,24 g (78 d. Th.) des Polymers P1.

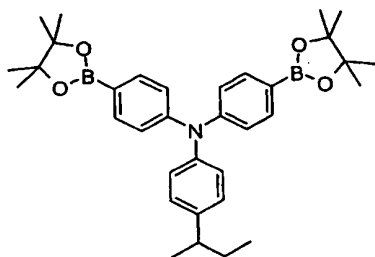
Beispiel 2: Synthese eines kationisch vernetzbaren Polymers P2 für die Verwendung als Pufferschicht

a) Synthese von Bis-(4-bromphenyl)-(4-<sup>sec</sup>butylphenyl)-amin (Monomer M4)



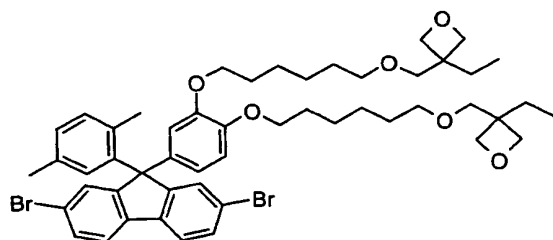
[0047] Die Synthese von Monomer M4 wurde in Analogie zur Synthese in DE 19981010 durchgeführt.

b) Synthese von Bis-((4-boronsäurepinakolester)phenyl)-(4-<sup>sec</sup>butylphenyl)-amin (Monomer M5)



[0048] Die Synthese von Monomer M5 ist beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337077.3.

c) Synthese von 2,7-Dibrom-(2,5-dimethylphenyl)-9-(3,4-di(3-ethyl(oxetan-3-ethoxy)-hexyloxy)phenyl)-fluoren (Monomer M6)



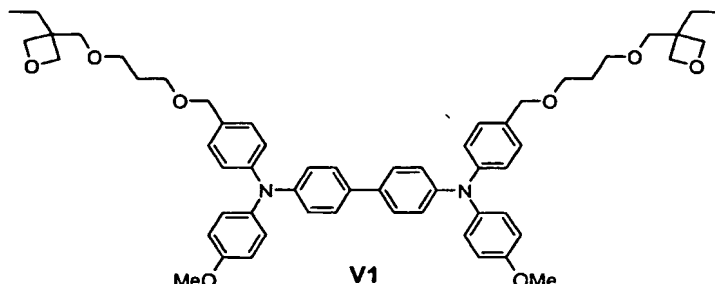
[0049] Die Synthese von Monomer M6 ist beschrieben in C. D. Müller et al., Nature 2003, 421, 829.

d) Polymersynthese: Synthese von Polymer P2

[0050] 1,4695 g (3,2 mmol) Monomer M4, 2,2134 g (4 mmol) Monomer M5, 0,7463 g (0,8 mmol) Monomer M6 und 4,05 g (8,8 mmol) Kaliumphosphat-Hydrat wurden in 25 mL Toluol, 25 mL Dioxan und 25 mL Wasser (alle Lösungsmittel sauerstofffrei) gelöst und bei 40°C 30 Minuten mit einem Argonstrom entgast. Dann wurden 1,80 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> und 14,61 mg P(o-tol)<sub>3</sub> als Katalysator zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 10 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurden nach 4 h, nach 5,5 h und nach 8,5 h jeweils die Ausgangsmenge an Pd(OAc)<sub>2</sub> und P(o-tol)<sub>3</sub> zugegeben. Nach 8 h Reaktionszeit wurden 2 mL Toluol zugegeben. Als Endcapper wurden 24 mg (0,08 mmol) 3,4-Bispentoxybenzoboronsäure zugegeben, 2 h unter Rückfluss erhitzt, dann wurden 40 mg (0,12 mmol) 3,4-Bispentoxybenzobromid zugegeben und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Re-

aktionslösung wurde auf 65 °C abgekühlt und 4 h mit 20 mL 5 %iger wässriger Lösung von Natrium-N,N-Dithiocarbamat ausgerührt. Die Phasen wurden getrennt und der Vorgang wurde noch einmal mit 40 mL der Dithiocarbamat-Lösung wiederholt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit 3 × 150 mL Wasser gewaschen und durch Zugabe in das doppelte Volumen Methanol ausgefällt. Das Rohpolymer wurde in Chlorbenzol gelöst, über Celit filtriert und durch Zugabe des doppelten Volumens Methanol gefällt. Man erhielt 1,84 g (64% d. Th.) des Polymers P2, das in Chlorbenzol löslich, jedoch in Toluol, THF oder Chloroform unlöslich ist.

Beispiel 3: Synthese eines kationisch vernetzbaren Moleküls V1 für die Verwendung als Pufferschicht



**[0051]** Die Synthese des kationisch vernetzbaren Moleküls V1 ist beschrieben in M. S. Bayer et al., *Macromol. Rapid Commun.* 1999, 20, 224–228.

**[0052]** Die Deviceergebnisse, die bei Verwendung des Polymers P1 und P2 bzw. des Moleküls V1 als Pufferschicht erhalten wurden, sind in Beispiel 6–8 zusammengefasst.

Beispiel 4: Herstellung von LEDs mit einer zusätzlichen Pufferschicht

**[0053]** Die Herstellung von LEDs erfolgte nach einem allgemeinen Verfahren, welches im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Lösungsviskosität und optimale Schichtdicke der funktionellen Schichten im Device) angepasst wurde. Die im Nachfolgenden beschriebenen LEDs waren jeweils Dreischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Pufferschicht//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P4083 von H. C. Stark, Goslar). Als Kathode wurde in allen Fällen Ba von der Firma Aldrich und Ag von der Firma Aldrich verwendet. Wie PLEDs allgemein dargestellt werden können, ist bereits in DE 10249723.0 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.

**[0054]** Davon abweichend wurde hier auf die PEDOT-Schicht ein kationisch vernetzbarer Halbleiter als Pufferschicht aufgebracht. Als Materialien für die Pufferschicht wurden hier die vernetzbaren Polymere P1 und P2 bzw. die vernetzbare niedermolekulare Verbindung V1 verwendet. Von dem vernetzbaren Material wird eine Lösung (in der Regel mit einer Konzentration von 4–25 mg/ml in beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Xylol etc.) angesetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Je nach Material kann es auch vorteilhaft sein, für einige Zeit bei 50–70 °C zu rühren. Hat sich die Verbindung vollständig gelöst, wird sie durch einen 5 µm Filter filtriert. Dann wird die Pufferschicht bei variablen Geschwindigkeiten (400–6000 rpm) mit einem Spincoater in einer inerten Atmosphäre aufgeschleudert. Die Schichtdicken können dadurch im Bereich von ca. 20 und 300 nm variiert werden. Anschließend erfolgt die Vernetzung durch Erhitzen des Devices auf 180°C für 30 Minuten auf einer Heizplatte in einer iterten Atmosphäre. Auf die Pufferschicht werden nun der organische Halbleiter und die Kathode aufgebracht, wie in DE 10249723.0 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

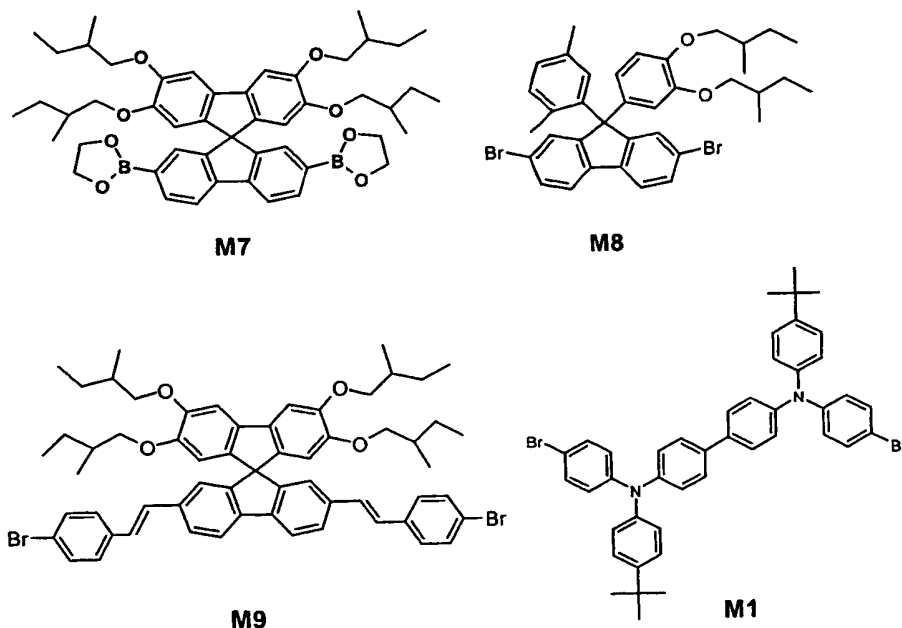
Beispiel 5: Herstellung von strukturierten LEDs mit einer zusätzlichen Pufferschicht

**[0055]** Die Herstellung der strukturierten LEDs erfolgt zunächst analog zu Beispiel 4 bis einschließlich zum Schritt der Vernetzung der Pufferschicht. Abweichend dazu werden als organische Halbleiter mehrere kationisch vernetzbare Halbleiter verwendet. Als kationisch vernetzbare Halbleiter wurden rot, grün und blau emittierende konjugierte Polymere auf Basis von Poly-Spirobifluoren verwendet, die mit Oxetangruppen funktionalisiert wurden. Diese Materialien und deren Synthese wurden bereits in der Literatur beschrieben (*Nature* 2003, 421, 829). Von den kationisch vernetzbaren Halbleitern wird eine Lösung (in der Regel mit einer Konzentration von 4–25 mg/ml in beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Xylol:Cyclohexanon (4:1)) angesetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Je nach Verbindung kann es auch vorteilhaft sein, für einige Zeit bei 50–70°C zu rühren. Dabei werden den Lösungen des kationisch vernetzbaren Halbleiters noch ca. 0,5 Gew.% (bezogen auf das Polymer) einer Photosäure (hier: {4-[(2-hydroxytetradecyl)-oxyl]-phenyl}-phenyliodonium hexafluoroantimonat) zugesetzt. Auf die vernetzte Pufferschicht wird nun durch Spincoating unter vergleichbaren Bedin-

gungen wie für die Pufferschicht die Lösung des ersten kationisch vernetzbaren Halbleiters und der Photosäure aufgebracht. Nach Trocknen des Films wird durch Bestrahlung mit einer UV Lampe (10 W, 302 nm, 5 Min.) durch eine Maske strukturiert vernetzt. Der Film wird dann unter einer inerten Atmosphäre 3 Minuten bei 130°C getempert, anschließend mit einer  $10^{-4}$ -molaren  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung in THF behandelt und mit THF nachgespült. Dadurch werden die nicht-vernetzten Stellen im Film abgewaschen. Dieser Vorgang wird mit den weiteren Lösungen der vernetzbaren organischen Halbleiter wiederholt, und auf diese Weise werden die drei Grundfarben strukturiert nebeneinander aufgebracht. Das Aufdampfen der Elektroden und die Kontaktierung erfolgen dann, wie oben beschrieben.

#### Beispiel 6: Lebensdauerermessung einer LED mit einer zusätzlichen Pufferschicht P1

**[0056]** Die LED wurde hergestellt, wie in Beispiel 4 beschrieben. Dabei wurden 20 nm PEDOT verwendet. Als Pufferschicht wurde eine 20 nm dicke Schicht von Polymer P1 aufgebracht, die wie in Beispiel 4 beschrieben thermisch vernetzt wurde. Als halbleitendes Polymer wurde ein blau emittierendes Polymer verwendet, das 50 mol% Monomer M7, 30 mol% Monomer M8, 10 mol% Monomer M1 und 10 mol% Monomer M9 enthielt. Die Monomere sind unten abgebildet, ihre Synthese ist beschrieben in WO 03/020790. Das Polymer zeigte in der Elektrolumineszenz eine Lebensdauer (= Helligkeitsabfall auf die Hälfte der Anfangshelligkeit) von ca. 1600 h bei Raumtemperatur und einer Anfangshelligkeit von 300  $\text{cd/m}^2$ . In einer Vergleichs-LED ohne die Pufferschicht zeigte das Polymer unter ansonsten gleichen Bedingungen eine Lebensdauer von ca. 500 h. Es wurde außerdem eine LED hergestellt, deren Pufferschicht unter Zusatz von 0,5 Gew.% {4-[(2-hydroxytetradecyl)-oxyl]-phenyl}-phenyliodonium hexafluoroantimonat photochemisch durch UV-Bestrahlung (3 s, 302 nm) und anschließendes Erhitzen auf 90°C für 30 Sekunden vernetzt wurde. Die Pufferschicht wurde anschließend mit THF gespült und 5 Minuten auf 180°C erhitzt. Diese LED hatte unter ansonsten gleichen Bedingungen eine Lebensdauer von ca. 630 h.



#### Beispiel 7: Lebensdauerermessung einer LED mit einer zusätzlichen Pufferschicht P2

**[0057]** Die Messung wurde wiederholt mit Polymer P2 als Pufferschicht, wie in Beispiel 6 beschrieben unter ansonsten identischen Bedingungen. Das Polymer zeigte eine Lebensdauer von ca. 1500 h ohne Zusatz von Photosäure zur Pufferschicht und von ca. 600 h mit Zusatz von Photosäure.

#### Beispiel 8: Lebensdauerermessung einer LED mit einer zusätzlichen Pufferschicht V1

**[0058]** Die Messung wurde wiederholt mit Verbindung V1 als Pufferschicht, wie in Beispiel 6 beschrieben unter ansonsten identischen Bedingungen. Das Polymer zeigte eine Lebensdauer von ca. 1350 h ohne Zusatz von Photosäure zur Pufferschicht und von ca. 550 h mit Zusatz von Photosäure.



**Patentansprüche**

1. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Schicht eines leitfähigen, dotierten Polymers und eine Schicht eines organischen Halbleiters, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen diese beiden Schichten mindestens eine leitende oder halbleitende organische Pufferschicht eingebracht ist, welche kationisch polymerisierbar ist und der weniger als 0,5% einer Photosäure zugesetzt ist.
2. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Pufferschicht keine Photosäure zugesetzt ist.
3. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung der organischen Pufferschicht thermisch initiiert wird.
4. Elektronische Vorrichtungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der elektronischen Vorrichtung um organische oder polymere Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs), organische Solarzellen (O-SC), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FET), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (O-Laser) handelt.
5. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronische Vorrichtung folgende Elemente enthält: Substrat, Elektrode, Zwischenschicht aus einem leitfähigen, dotierten Polymer, leitende oder halbleitende organische, kationisch vernetzbare Pufferschicht, organischer Halbleiter und Gegenelektrode.
6. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten eingebracht ist.
7. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Anode Materialien mit einem Potential größer 4,5 eV vs. Vakuum verwendet werden.
8. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das leitfähige dotierte Polymer eine Leitfähigkeit von  $> 10^{-8}$  S/cm und ein Potential von 4–6 eV vs. Vakuum aufweist.
9. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als leitfähiges Polymer Derivate von Polythiophen oder Polyanilin verwendet werden und die Dotierung durch polymergebundene Brønsted-Säuren erfolgt.
10. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als organischer Halbleiter niedermolekulare, oligomere, dendrimere oder polymere halbleitende Materialien verwendet werden.
11. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Halbleiter ein konjugiertes Polymer ist.
12. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Halbleiter eine kationisch vernetzbare Verbindung ist.
13. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische Vernetzung über ringöffnende kationische Polymerisation eines Heterocyclus verläuft.
14. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische Vernetzung über Oxetan-Gruppen erfolgt, die unter Zusatz einer Photosäure durch Bestrahlung vernetzt werden können.
15. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die vernetzbare Pufferschicht vor der Vernetzung niedermolekular, oligomer, dendrimer oder polymer ist.
16. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet,

net, dass die Schichtdicke der Pufferschicht im Bereich von 5–300 nm liegt.

17. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Potential der Pufferschicht zwischen dem Potential des leitfähigen, dotierten Polymers und dem des organischen Halbleiters liegt.

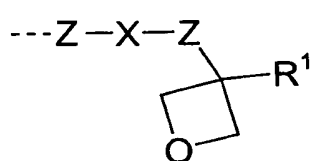
18. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass für die Pufferschicht kationisch vernetzbare, lochleitende Materialien verwendet werden.

19. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass für die Pufferschicht kationisch vernetzbare Materialien auf Triarylamin-Basis, auf Thiophen-Basis oder auf Triarylphosphin-Basis verwendet werden.

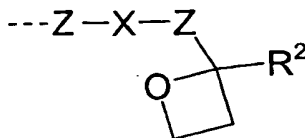
20. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung der Pufferschicht durch kationische Spezies aus dem dotierten Polymer initiiert wird.

21. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass als Materialien für die Pufferschicht Materialien verwendet werden, bei denen mindestens ein H-Atom durch eine durch kationische ringöffnende Polymerisation reagierende heterocyclische Verbindung ersetzt ist.

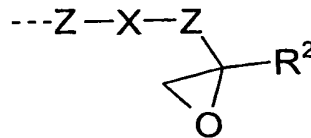
22. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem kationisch polymerisierbaren Ring um eine Gruppe der Formel (I), (II) oder (III) handelt,



Formel (I)



Formel (II)



Formel (III)

wobei gilt

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 18 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen, wie Cl und F, oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, ersetzt sein können,

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 18 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen, wie Cl und F, oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, ersetzt sein können,

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- oder eine bivalente Gruppe  $-(CR^3R^4)_n-$ ,

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe  $-(CR^3R^4)_n-$ ,

$R^3$ ,  $R^4$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroaryl-Gruppe mit 4 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Alkenyl-Gruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome auch durch Halogen, wie Cl oder F, oder Cn ersetzt sein können; dabei können auch zwei oder mehr Reste  $R^3$  bzw.  $R^4$  miteinander ein Ringsystem bilden,

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen 0 und 20,

mit der Maßgabe, dass die Anzahl dieser Gruppen gemäß Formel (I) bzw. Formel (II) bzw. Formel (III) durch die maximal verfügbaren, d. h. substituierbaren H-Atome begrenzt ist.

23. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung dieser Einheiten durch thermisches Behandeln der Vorrichtung durchgeführt wird.

24. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung bei einer Temperatur von 120 bis 240°C und einer Dauer von 10 bis 60 Minuten in einer inerten Atmosphäre statt-

findet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MERCK PATENT GMBH  
Frankfurter Strasse 250  
64293 Darmstadt  
Germany

PAT

-7. MARZ 2006

zahlen ☐

abl. ☒

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

zinsen ☐

Date of mailing (day/month/year)  
13 February 2006 (13.02.2006)

Applicant's or agent's file reference  
P04/224

International application No.  
PCT/EP2005/001978

International filing date (day/month/year)  
25 February 2005 (25.02.2005)

### 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

#### Name and Address

COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH  
Industriepark Höchst, Geb. F 821  
65926 Frankfurt am Main  
Germany

#### State of Nationality

DE

#### State of Residence

DE

#### Telephone No.

#### Facsimile No.

#### Teleprinter No.

### 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

#### Name and Address

MERCK PATENT GMBH  
Frankfurter Strasse 250  
64293 Darmstadt  
Germany

#### State of Nationality

DE

#### State of Residence

DE

#### Telephone No.

061 51- 72 89 63

#### Facsimile No.

061 51- 72 71 91

#### Teleprinter No.

### 3. Further observations, if necessary:

Please also note the change in the agent's file reference number.

### 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned  
☐ the International Preliminary Examining Authority ☒ other: DÖRR, Klaus

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.70.80

Authorized officer

N. Wagner

Telephone No. (41-22) 338 9967

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**